

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-024989

(43)Date of publication of application : 02.02.1993

(51)Int.Cl.

C30B 29/04  
C01B 21/068  
C30B 29/36  
C30B 29/38  
C30B 29/42

(21)Application number : 03-175464

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 16.07.1991

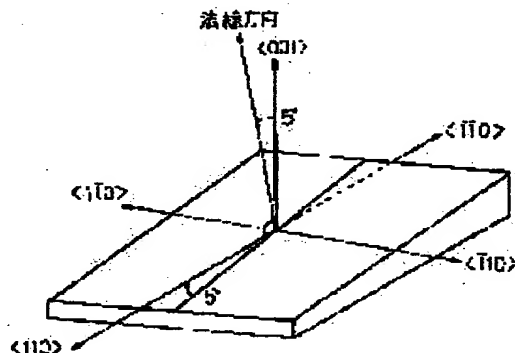
(72)Inventor : CHIKUNO TAKASHI  
FUJIMORI NAOHARU

## (54) METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND AND SPHALERITE TYPE COMPOUND

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a vapor phase synthesis method epitaxially growing diamond and/or sphalerite type compounds having a flat surface shape.

**CONSTITUTION:** In the method for epitaxially growing diamond and/or sphalerite type compounds by vapor phase on a substrate, as the substrate, a single crystal diamond substrate in which its face orientation has been deviated in the range of 2 to 20° in the direction of <001> to <110>±15° is used, by which single crystals excellent in crystalline properties and surface flatness can be synthesized on the substrate. As the sphalerite type compounds, cBN, GaAs and SiC can preferably be given.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3079653

[Date of registration] 23.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-24989

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 3 0 B 29/04

P 7821-4G

C 0 1 B 21/068

C 7305-4G

C 3 0 B 29/36

A 7821-4G

29/38

A 7821-4G

29/42

7821-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号

特願平3-175464

(22)出願日

平成3年(1991)7月16日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 築野 孝

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 藤森 直治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

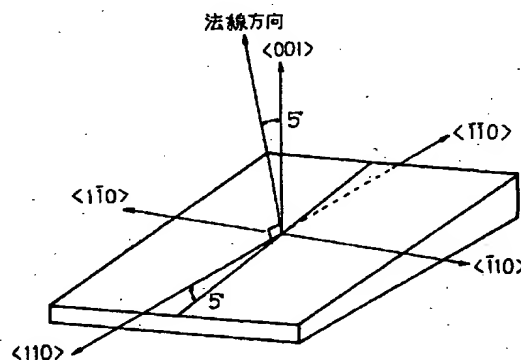
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド及び閃亜鉛鉱型化合物の合成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は平坦な表面形状を有するダイヤモンド及び／又は閃亜鉛鉱型化合物をエピタキシャル成長させる気相合成法の提供を目的とする。

【構成】 基板上にダイヤモンド及び／又は閃亜鉛鉱型化合物を気相からエピタキシャル成長させる方法において、該基板として面方位が $\langle 001 \rangle$ から $\langle 110 \rangle \pm 15^\circ$ の方向に $2^\circ \sim 20^\circ$ の範囲内でずれた単結晶ダイヤモンド基板を用いることにより、結晶性、表面平坦性に優れた単結晶を基板上に合成できる。上記閃亜鉛鉱型化合物として好ましいものとして、cBN、GaAs、SiCが挙げられる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にダイヤモンド及び／又は閃亜鉛鉱型化合物を気相からエピタキシャル成長させる合成方法において、該基板として面方位が<001>から<110>±15°の方向に2°～20°の範囲内でずれた単結晶ダイヤモンド基板を用いることを特徴とする合成方法。

【請求項2】 上記閃亜鉛鉱型化合物が窒化ホウ素、GaAs又はSiCであることを特徴とする請求項1記載の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ダイヤモンド及び／又は閃亜鉛鉱型化合物の気相合成法に関し、詳しくはダイヤモンド基板を用いた上記合成法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年様々な種類のダイヤモンド気相合成法が開発され、ダイヤモンド膜の工業分野への応用は急速な勢いで進んでいる。ダイヤモンドの半導体としての利用は主要な応用分野の一つであり、ダイヤモンド高温、高速素子への期待が高まってきている。珪素(Si)やヒ化ガリウム(GaAs)等の半導体工業の基盤は高品質の結晶成長技術にあって、ダイヤモンドについてもこれは当てはまるものである。

【0003】 従って、高品質で欠陥の少ないp型及びn型ダイヤモンド結晶膜のエピタキシャル成長及び成長した結晶の原子レベルでの平坦且つ清浄な表面を作製することは非常に重要な技術と考えられる。これまで、気相合成によるダイヤモンドのエピタキシャル成長については、平坦な表面形状を得る条件として、

i) (001)面を用いること〔文献：特開平1-10\*

...C-C-C-C-C-C-C-B-N-B-N-B-N-B-N...  
 ←...ダイヤモンド基板 → ←cBNエピタキシャル膜...→

のように積層するようになる。もし、表面上に一原子層※

ステップ



...C-C-C-C-C-C-C-B-N-B-N-B-N-B-N...  
 ...C-C-C-C-C-C-B-N-B-N-B-N-B-N-B-N...  
 ←...ダイヤモンド基板 → ←cBNエピタキシャル膜...→

のようになる。即ち、図5に示すようにBとNの2層を周期とするcBN結晶を半周期だけずらしたような反位相境界(アンチフェーズドメインバウンダリー)がステップの上側のテラスに成長した部分と、ステップの下の方★

ステップ



...C-C-C-C-C-C-C-B-N-B-N-B-N-B-N...  
 ...C-C-C-C-C-C-B-N-B-N-B-N-B-N-B-N...  
 ←...ダイヤモンド基板 → ←cBNエピタキシャル膜...→

のように成長する)。この場合には図3に示すようにステップのずれは、cBNの周期の1周期分に相当する

\*3994、特開平1-246867各号公報〕、

ii) メタン、水素系でマイクロ波プラズマCVD法により合成する場合には6%程度のメタン高濃度条件で行うこと〔文献：H.Shiori et al, Japanese Journal of Applied Physics vol.29 (1990) p.34〕、などが報告されている。(001)面上にマイクロ波プラズマCVD法でメタン濃度6%で成膜すると、確かに平坦な膜は得られるが、わずかな条件のずれによって、表面上に2次的な粒子が成長し、凸凹な表面になってしまうことが問題であった。また、ダイヤモンド基板上にダイヤモンド単結晶を形成させた後に、続けて立方晶窒化ホウ素(cBN)や炭化珪素(SiC)などの異種結晶をヘテロエピタキシャル成長させることはダイヤモンド半導体の応用範囲を広げる上で大きな意味をもつ技術である。

【0004】 ダイヤモンドの(001)面は、ダイヤモンド構造の性質上、1原子層のステップごとに表面のC原子の結合手の向きは<001>の回りに90度回転している。そのため、(001)面の1原子層ステップの清浄表面に形成される表面超構造は図4に示すように一方は2×1構造となり、他方は1×2構造となる(図1)。2原子層のステップの場合は、図2に示すようにその上下とも同じ周期構造となる(図2)。一般的には、表面は1原子層のステップが多く存在し、表面には1×2構造と2×1構造の両方が形成される。ダイヤモンド(001)面の上に、閃亜鉛鉱型の物質を成長させる場合を考える。閃亜鉛鉱型化合物では、<001>に垂直な原子層を考えたときに、結合手の向きが回転するだけでなく、面を構成する原子の種類も変わる。例えばcBNでは1層ごとにB原子からなる層、N原子からなる層とが繰り返される。ダイヤモンドの上にcBNを成長させる場合、C原子の上にはB原子が結合するから、

...C-C-C-C-C-C-C-B-N-B-N-B-N-B-N...  
 ←...ダイヤモンド基板 → ←cBNエピタキシャル膜...→

※のステップがあると、その両側での成長は、

40★テラスに成長した部分の間に形成されてしまう。このような境界では、結晶は不連続となってしまふ。それに対し、二原子層のステップがある場合には、

ため、1原子層ステップの場合のような位相のずれは生じない。そのため、二原子層のステップは成長に悪い影

響を与えない。そこで、ダイヤモンドの上にcBNを成長させる場合には、表面上にステップがないようにするか、もしくは二原子層のステップのみになるようにすることが望まれる。全くステップがない表面を得ることは殆ど不可能であるから、2原子層のステップだけになるように表面を制御する必要がある。このような表面では、表面超構造は $2 \times 1$ のみ、もしくは $1 \times 2$ 構造のみ（これをシングルドメインという）となる。Siはダイヤモンド構造の半導体であり、その(001)面上に閃亜鉛鉱型の半導体材料であるGaAs、SiCなどを成長させる場合には、やはり1原子層ステップのない表面が必要であり、これを得る方法としてはいくつかの条件が提案されており【例えばSakamoto et al, Japanese Journal of Applied Physics Letter vol.47 (1985) p.617】、特許も出願されている（例えば特開平2-180795号公報等）。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ダイヤモンドに関しては、これまで知られていた方法で作製したダイヤモンド基板あるいはダイヤモンドエピタキシャル層は、原子の大きさレベルでは完全に平坦なものではなく、無数の単原子層ステップを含んだ表面であった。本発明は、前記現状に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は結晶性に優れたダイヤモンド及び／又は閃亜鉛鉱型化合物の単結晶膜をダイヤモンド単結晶基板上に合成できる方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する手段として本発明は、基板上にダイヤモンド及び／又は閃亜鉛鉱型化合物を気相からエピタキシャル成長させる合成方法において、該基板として面方位が $\langle 001 \rangle$ から $\langle 110 \rangle \pm 15^\circ$ の方向に $2^\circ \sim 20^\circ$ の範囲内でずれた単結晶ダイヤモンド基板を用いることを特徴とする合成方法を提供する。本発明における特に好ましい上記閃亜鉛鉱型化合物としては、窒化ホウ素、GaAs又はSiCを挙げることができる。

#### 【0007】

【作用】ダイヤモンドは、最も硬い物質であり、研磨が困難であるため、主な結晶面である(111)、(001)、(110)などについてのエピタキシャル成長の研究例は従来からあったものの、面方位を少しずらせた微妙な条件下での研究例は全くなかった。本発明者らは、電子回折、電子顕微鏡、トンネル顕微鏡などを用いて、様々な面方位に切断及び研磨したダイヤモンド基板上に気相合成法によるダイヤモンド及び／又は異種物質の成長を試みる詳細な実験を行った。その結果、ダイヤモンド上にダイヤモンドを成長させるホモエピタキシャル成長では、成長面方位が $\langle 001 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ 方位に数度ずれている場合に、最も良好な表面モフォロジーが得られた。これは、気相合成法の如何にかかわら

ず、マイクロ波プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法、直流プラズマCVD法のいずれにおいても、前述の面方位の基板を用いた場合には、他の試料基板よりも平坦な表面形状が得られた。本発明によりダイヤモンド基板上にエピタキシャル成長させる閃亜鉛鉱型化合物としては、cBN、SiC、GaAs、GaP、InAs、InPなどを挙げることができるが、ダイヤモンドとの格子定数を考えるとcBN、SiC、GaAsが特に好ましい。

10 【0008】このように本発明の方法で表面モフォロジーが良好となる機構については明解に解明されていないが、 $\langle 110 \rangle$ 方位は(001)表面のステップに対応する方向であり、数度ずらすことにより、ステップの密度が増える結果、結晶成長が表面全体にわたって均一におこるようになったと考えられる。面方位が $\langle 001 \rangle$ から数度程度ずれていることが好ましい。2°未満では、(001)±0.1°の基板を用いた場合と同じで殆ど効果がなかった。20°を越える場合には逆効果であった。ずれをつける方向としては $\langle 110 \rangle$ 方向が最も好ましく、 $\langle 110 \rangle \pm 15^\circ$ の範囲では(001)より良い結果が得られた。従って、 $\langle 001 \rangle$ 方位から $\langle 110 \rangle \pm 15^\circ$ の方向に2~20°の範囲内でずれていることが好ましい。特に、 $5 \pm 1^\circ$ 程度のずれを $\langle 110 \rangle \pm 5^\circ$ の方向につけた場合が最も好ましく、(001)基板ではかなり凸凹な膜が形成されるような条件（例えばメタン、水素系でのマイクロ波プラズマCVD法で、メタン濃度を1%とした場合等）においても、平坦なモフォロジーであった。

30 【0009】(001)±3°の基板を用いた場合には、成長後の表面は図4に示すように $2 \times 1$ 構造と $1 \times 2$ 構造の2つの超構造が形成されており（ダブルドメイン）、表面上には一原子層のステップが存在している。図5はダイヤモンド(001)の一原子層ステップ上に成長させたcBNの模式図を示す。結晶が不連続（アンチフェーズドバンダリー）となっていることがわかる。これに対し、ホモエピタキシャル成長で良好な結果が得られた基板、即ち面方位を $\langle 001 \rangle$ から $5 \pm 1^\circ$ 程度のずれを $\langle 110 \rangle \pm 5^\circ$ の方向につけた場合には、図2に示すように表面に形成される超構造は $2 \times 1$ 構造のみ（シングルドメイン）であることが、電子回折、トンネル顕微鏡により確認できた。このダイヤモンドの二原子層ステップの上に成長させたcBNの模式図を図3に示す。即ち、本発明による基板が閃亜鉛鉱型材料を図3のようにヘテロエピタキシャル成長させる基板として有力であることがわかった。

#### 【0010】

##### 【実施例】

##### 実施例1

50 高圧合成法によるダイヤモンド基板を、図1に示すように基板面がその法線方向が $\langle 001 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ 方

向に $5^\circ$  ずれた方位となるように研磨し、マイクロ波プラズマCVD法によりエピタキシャル成長を行った。合成条件は、圧力40Torr、基板温度 $880^\circ\text{C}$ 、マイクロ波パワー400W、成長時間10時間であった。成長後の面は、ノマルスキー型顕微鏡による観察の結果、2次的な粒成長の密度は $1\text{個}/\text{mm}^2$  以下であり、平坦な面であることがわかった。殆どずれのない(001) 基板( $\pm 2^\circ$  以内) を用いて実施例1と同じ条件でダイヤモンドを成長させた場合には、 $100\sim 10000/\text{mm}^2$  の2次的な粒が観察された(比較例1)。

#### 【0011】 実施例2

実施例1と同じ条件で作製した基板の上に、基板温度 $900^\circ\text{C}$ 、マイクロ波プラズマパワー400Wでダイヤモンドを1時間成長させ、その上にSiCを2時間成長させた。ダイヤモンド成長後、及びSiC成長後に反射電子回折(RHEED) パターンを観察した。ダイヤモンド成長後のRHEEDパターンでは、2倍の周期構造が $\langle 110 \rangle$  方向にのみ形成されており、 $\langle 110 \rangle$  方向の長周期は観察されなかった。RHEED観察によりSiC層は完全な単結晶であることがわかった。殆どずれのない(001) 基板( $\pm 1^\circ$  以内) について実施例2

と同じ実験を行ったところ、ダイヤモンド成長後には2つの方向について2倍の周期が観察された。SiC層は結晶性が悪く、多結晶成分をかなり含むことがわかった。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明によれば、結晶性、表面平滑性に優れた単結晶ダイヤモンド及び/又は閃亜鉛鉱型化合物の単結晶をダイヤモンド単結晶基板上に合成することができる。

#### 10 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1におけるダイヤモンド基板のずれを示す模式図である。

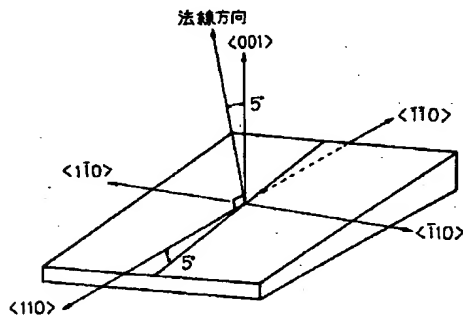
【図2】  $2\times 1$  のみの構造からなる表面を示す模式図である。

【図3】 ダイヤモンド(001) の二原子層ステップ上に成長したcBNの模式図である。

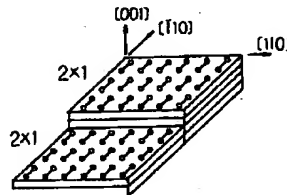
【図4】  $2\times 1$ 、 $1\times 2$  構造からなる表面に示す模式図である。

20 【図5】 ダイヤモンド(001) の一原子層ステップ上に成長したcBNの模式図である。

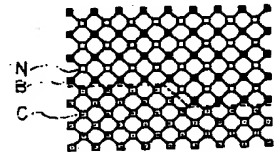
【図1】



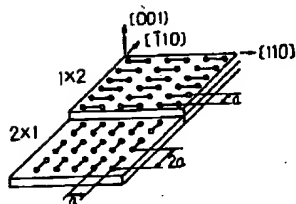
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

